

File Code	TOC1-01-01-012J
-----------	-----------------

ガス透過膜式導電率測定法による先進のTOC分析技術

Hai Wei Zhu, Ph.D.

Carl Craig, Ph.D.

Rick Godec

Sievers Instruments, Inc., Boulder, Colorado USA

摘要

初めてTOC分析計が市販されてから30年以上になる。TOC分析では、有機物を酸化して二酸化炭素を生成し、発生したCO₂を検出することが行われている。従来法では、CO₂の検出は非分散型赤外線吸光法 (NDIR)が使われている。この方法では、データがふらつくために頻繁に校正を行うことが必要であり、高度なメンテナンスを要し、また、その測定精度は低い。

Sievers Instrumentsはこれらの欠点を補う革新的なTOC測定技術を開発した。この新しいTOC測定技術は宇宙空間でのリサイクル水のTOCを監視するために、もともとNASAの要請によって開発されたものである。その測定方式はUV + 湿式酸化 (ペルオキシ二硫酸アンモニウム) による酸化と、膜透過式導電率測定法である。

本稿では、この新しいTOC測定技術を概観し、水工業に於ける応用について述べる。

緒言

塩素は、飲料水を殺菌し、赤痢等の病気を引き起こす微生物を殺すために永年使われてきた。しかしながら、1970年代に、微生物を殺菌する過程で、塩素(及び臭素)が自然界の有機物 (Natural Organic Matter-NOM)と反応すると、発ガン性を指摘されているトリハロメタン (THM)の様な殺菌副生物 (DBP)を生成することが発見された。

この有害なDBPを管理し、減少させるために、1994年、米国環境保護局 (USEPA)は、殺菌剤及び殺菌副生物 (D/DBP)規則を施行した。この規則は、多くの水処理設備に、凝集設備や軟水化設備の能力を高めるか、同等の除去技術によってDBP前駆物質を除去することを求めるものである。全有機炭素 (TOC)除去が、DBP前駆物質コントロールの性能指標として用いられよう。D/DBP規則では、2 mg/L以上のTOCを含む全ての用水設備毎にDBP前駆物質除去を評価することを求められている。(参考文献1)

浄水設備のTOCをモニタリングする効果的なツールが水質管理上益々重要になってきた。効果的なオンラインまたはラボ用TOC分析計には、高精度、高再現性が求められ、また使い勝手と保守性に優れなければならない。

TOC測定技術

TOC測定では、有機物が酸化されて二酸化炭素を生成し、発生したCO₂の量が測定される。30年間に、多種多様な酸化技術が開発されてきた。例えば、加熱または高温酸化、高温湿式酸化、UV照射及びUV + 湿式酸化方式等である。酸化能力が限定されているので、直接UV照射方式は、医薬や半導体工業で使われる純水の様な、低TOC濃度の水に限ってモニター可能である。

原水や飲料水レベルのTOCを分析するためには、二つの基本的な方法が使われている。NDIRとガス透過膜式導電率測定法である。NDIR法は、永年にわたって確立されて来たものである。赤外線は二酸化炭素に対して非常に感度が高く、また選択的である。

しかしながら、TOC分析計を使うことの難しさは、大部分が、このNDIR測定方式のためである。NDIR方式は、赤外線源と検出器の強度がふらつくために頻繁な校正を必要とする。さらに、機器サイズが大きいこととキャリアガスを必要とすることが、NDIRをラボ用に限定している。

Sievers社は、1990年代初めに、異なる方式によるTOC測定技術を開発した。これは当初、宇宙空間でのリサイクル水のTOC測定のためにNASAの要請により開発されたものである。新しい方式では、ガス透過膜式導電率測定法による、UV + 湿式酸化方式が用いられている（参考文献2）。ASTMのスタディにより、この新技術は従来方式よりも高精度、高再現性を実現することが示されている（ASTM D 5904-96）（参考文献3）。UV + 湿式酸化方式はStandards Methods Committee (Standard Method 5310C)により承認されている（参考文献4）。

測定原理

図1は新しいTOC分析計のフローダイアグラムである。サンプル水は分析計に引き込まれ、適量のリン酸及びペルオキシ二硫酸アンモニウム（酸化剤）と混合される。カートリッジ式の容器に納められた試薬はそれぞれの自動シリンジポンプによってサンプル水中に添加される。リン酸はサンプルpHを2にして、全ての無機炭素を二酸化炭素にするために使われる。次いで、酸添加されたサンプル水は等分に二つの流れに分かれる。一つの流れは無機炭素(IC)チャンネルに行き、他は全炭素(TC)チャンネルに流れていく。ICチャンネルで、CO₂はテフロン製のガス透過膜を透過する。CO₂が膜の片方にある、DI水中に拡散すると、直ちにイオン化し、pH7で重炭酸イオンと水素イオンを形成する。これらのイオンによる導電率が導電率セルにより測定され、内部に組み込まれたアルゴリズムに従ってIC濃度が計算される。TCチャンネルでは、酸添加されたサンプル水はUVリアクターを通過する。ペルオキシ二硫酸アンモニウムを添加する場合も添加しない場合も、UV照射によって全ての有機物は酸化されてCO₂となる。ICに由来するCO₂も、有機物酸化に由来するCO₂も膜を透過し、二つ目の導電率セルによって導電率が測定され、TCに換算される。分析計はTC、IC及びこれらの差分としてのTOCを出力する。

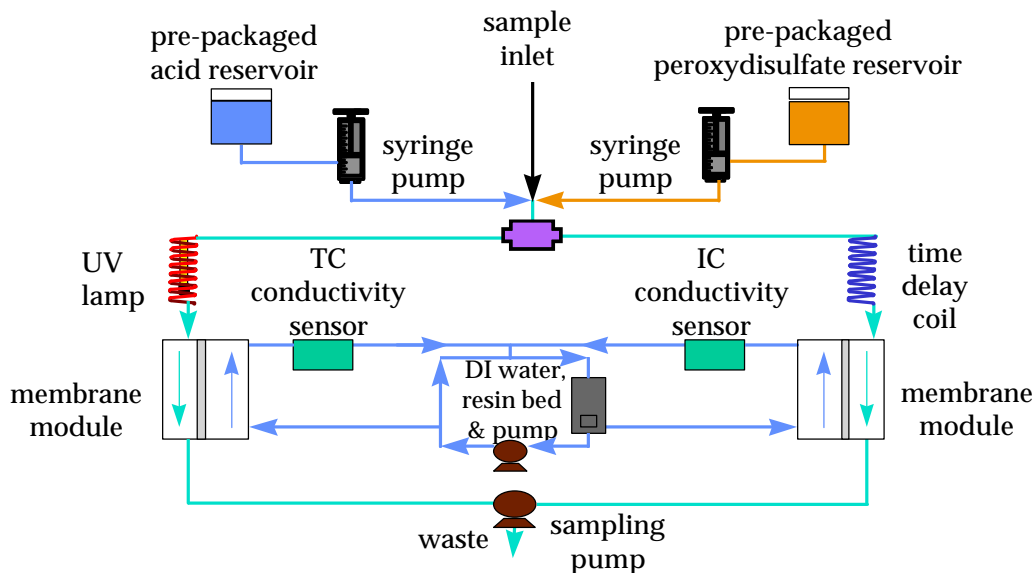
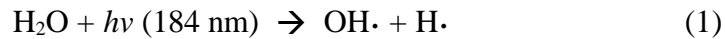


図1. Sievers TOC分析計のフローダイアグラム

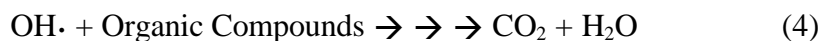
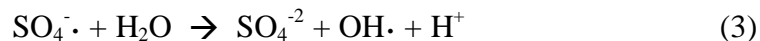
UV + 湿式酸化法

酸化反応器中のUVランプは254nmと184nmの波長の紫外線を放射する。二つの基本的な反応が反応器の中で起こっている。短い方の波長の紫外線は、水の光反応によってヒドロキシラジカルを生成する。（反応式1）



ヒドロキシラジカルは強力な酸化剤であり、水中の有機物を二酸化炭素に変えてしまう。

二硫酸イオンの存在下では、波長254nmの紫外線は二硫酸イオンを硫酸塩ラジカルに光酸化する(式2)。硫酸塩ラジカルは次に水と反応し、ヒドロキシラジカルを生成する(式3)。UV照射から直接生成されたヒドロキシラジカル及び二硫酸の酸化により生成したヒドロキシラジカルは、次いでサンプル水の有機物と反応し、最終的にCO₂を形成する(式4)。



TOC濃度がppbオーダーのサンプル水に対しては二硫酸の添加は不要である。酸化剤はTOCが1ppm以上のサンプル水に対してのみ必要となる。

ガス透過膜式導電率測定法

ICチャンネルとTCチャンネルにそれぞれガス透過膜式導電率センサーが使われている。センサーは膜モジュールと、ミックストベッド方式のイオン交換樹脂と循環ポンプからなる脱イオン水ユニットで構成される。

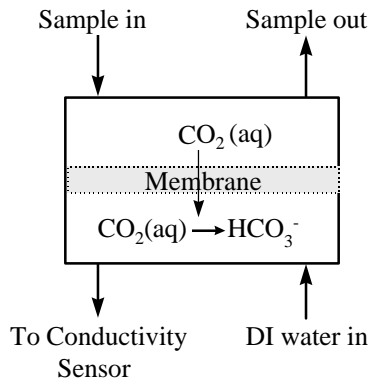


Figure 2. Gas-permeable Membrane Module.

図2は膜モジュールのフローを示す。ガス透過膜はガス体のみを透過させるのでNO₃⁻、PO₄⁻³、SO₄⁻²、Cl⁻、F⁻、及びBr⁻の様な全てのイオン種はサンプル水側に残り残され、導電率測定の妨害にはならない。

酸添加と酸化反応により生成した二酸化炭素は膜の脱イオン水側に拡散し、そこでpH7において、CO₂はイオン化してH⁺とHCO₃⁻を形成する。二つの膜モジュールに於いて、H⁺とHCO₃⁻により上昇した導電率がそれぞれの導電率センサーにより測定され、TOC、TC、ICが計算されて出力される。

ガス透過膜式導電率測定法は、NDIRに比較して幾つかの利点を有する。

パージガスを使わず、ドライヤーや長時間のウォーミングアップ時間は必要でない。キャリブレーションは極めて安定しており、通常1年に1回で十分である。

TOC分析

UV湿式酸化とガス透過膜式導電率測定法による標準試験法(ASTM D 5904-96)に準拠してTOCテストが、幾つかのラボで行われた。準備した標準液に対するTOCの回収率と、繰り返し精度が表1に示されている。

サンプルは以下の通りである。

サンプルA : 1.25 mg/L TOC from KHP (NIST)

サンプルB : 以下の薬品の混合
20.0mg/L TIC from Na₂CO₃(ASC試薬グレード)

10.0mg/L TOC from フルボ酸(International Humic Substances Society (IHSS)
Suwannee Stream Standard Fulvic Acid)

250mg/L 塩素 (ASC試薬グレード)

サンプル C : 25.0mg/L TOC from KHP (NIST)

偏差値は3%以下である。偏差値計算は7カ所のラボに於ける偏差値平均である。

サンプル	添加量 mg/L	測定値 mg/L	± 偏差値 %	S _o mg/L	S _t mg/L
A	1.25	1.22	3	0.0001	0.054
B	10.0	9.67	3	0.050	0.61
C	25.0	24.78	1	0.3	0.67

表1 準備した標準液のTOC回収値と精度

最少2乗法から計算されるTOC繰り返し精度は以下の通りである。

$$S_t = 0.027x + 0.090 \quad (5)$$

$$S_o = 0.012x - 0.022 \quad (6)$$

ここに、

x = TOCの測定平均値 mg C/L

S_t = overall precision expressed in mg C/L

S_o = single-operator precision expressed in mg C/L

有機物名	TOC (ppm)	回収率 (%)
フルボ酸	25	101
ニコチン酸	50	100
酢酸	50	99
IPA	50	102
p-ベンゾキノン	50	100
Phenylpropanediol	5	102
Propylene Glycol Methyl Ether Acetate (PGMEA)	2	102
ヘモグロビン	27	99
トリメチルアミン	3	100
尿素	20	95
アセトニトリル	25	99

表2 難分解性有機物のTOC測定結果

式(5)と(6)の結果は、この分析計が比類無き精度と再現性を持つことを表している。他の従来法に比べると、新しい測定法は精度と再現性が優れている。

UV湿式酸化により有機物が完全に分解されるかと言うことが、多くの分析者にとって、興味の対象である。UV湿式酸化法の酸化能力を評価するために、表2に示す11種類の難分解性有機物が選ばれ、分析された。これらの有機物には、天然水中に存在する極く一般的な有機物(NOM)であるフルボ酸や、芳香族化合物、アルコール、酢酸、タンパク質、アミン及び尿素が含まれている。この11の物質中6つは、標準分析法5310C(参考文献4)の於いて、難分解性有機物として定義されている。これらの有機物の

サンプル水は濃度2mgC/Lから50mgC/LのTOC濃度で調製された。尿素が95%であったことを除けば、TOCの回収率は全て99%から102%の範囲に収まった。

イソプロピルアルコール(IPA)は、最も分解しづらい物質の一つであるが、1ppmから50ppmの濃度範囲で、分析計が十分にこの物質を酸化出来ることを確認するために、異なる濃度での分析が行われた。結果は表3に示す。全体の相対標準偏差(RSD)は1%以下であった。測定値と理論値をプロットした直線の傾きは図3に示す通り、 R^2 値1.000で、1.02であった。IPAについて非常に優れた回収率が得られ、このことはUV湿式酸化法で難分解性有機物を完全に酸化出来ることを証明するものである。

理論 TOC (ppm)	測定 TOC $\pm \sigma$ (ppm)	RSD %	酸添加量 (μ l/min)	酸化剤添加量 (μ l/min)
1.00	1.01 \pm 0.01	1	0.50	0.75
5.00	5.08 \pm 0.01	0.2	0.50	1.75
10.0	10.0 \pm 0.05	0.5	0.50	2.00
25.0	25.2 \pm 0.05	0.2	0.50	4.00
50.0	51.2 \pm 0.06	0.1	0.50	8.50

表 3. IPA測定の実線性と精度

市水浄化設備では、原水は地表水や地下水から供給されるが、ある種の地下水は非常に高い濃度の無機炭素を含んでいる。無機炭素と有機炭素の比率は100を越えることもある。TOCはTCとICの差分として計算されるので、IC濃度が高くなるとTOC測定精度に影響してくる。高IC濃度のサンプル水に対してTOC測定精度を維持するために、SIEVERSでは、真空脱気法による無機炭素除去装置(IC Remover, ICR)を開発している。ICRはオンラインでもグラブサンプリングでも使用できる。25ppmのIC標準液を用いて、99.6%のIC除去が可能である。ICRでICを除去中、不揮発性TOCが目立って減少することは無いが、サンプル中に揮発性有機物が無視できない量含まれていれば、TOC回収率は減少することが有り得る。

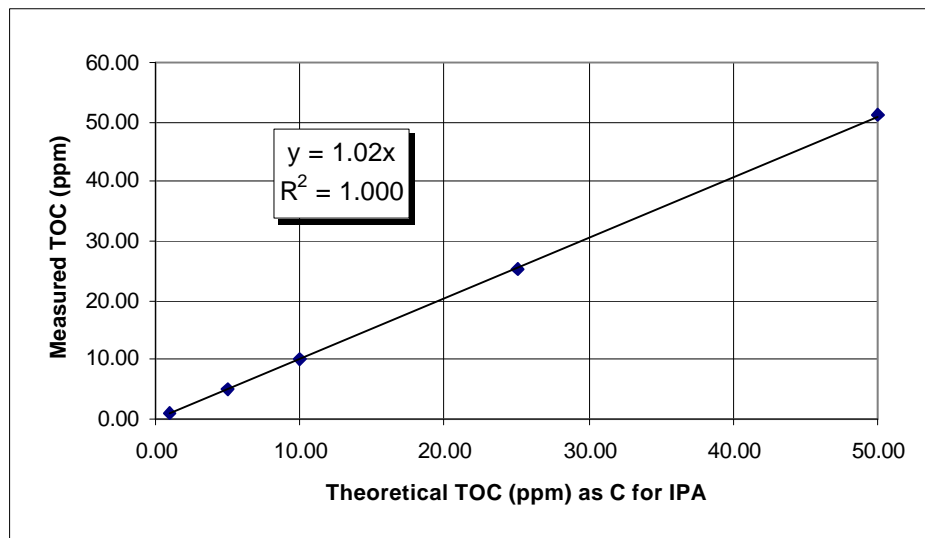


図 3. IPAのTOC測定実測値と理論値

結論

この新しいTOC分析計の開発により、実質上どのようなタイプのサンプル水であっても、オンラインまたはラボ分析により、TOCをモニターすることが可能になった。新しいTOC分析技術は高い測定精度、測定の再現性と優れた酸化分解能力を示した。また、この分析計は幅広い直線性のダイナミックレンジを持ち（0.05ppb～50ppm）、使い勝手がよい。頻繁なメンテナンスは不要であり、パージガスや、試薬の調製も必要としない。校正はほぼ1年間安定している。本分析計は重量が軽く、オンライン、オフライン両用でき、携帯性が優れている。本分析計により、水処理装置の運転員は、装置の異なった場所で、処理段階の異なる水のTOCを容易に監視することが出来るであろう。

参考文献

1. USEPA. National Primary Drinking Water Regulations; Disinfectants and Disinfection By-Products: Proposed Rule. Fed. Reg., **59**:145:38668 (July 29, 1994).
2. Godec, R., O'Neill, K. and Hutte, R. (1992) New Technology for TOC Analysis in Water. Ultrapure Water **9** 20.
3. ASTM D 5904-96, Standard Test Method for Total Carbon, Inorganic Carbon, and Organic Carbon in Water by Ultraviolet, Persulfate Oxidation, and Membrane Conductivity Detection.
4. Standard Method 5310 C. Persulfate-Ultraviolet or Heated-Persulfate Oxidation Method. STANDARD METHODS 19th Edition Supplement.

(1998年 AWWA に於ける Sievers社講演文献 “Advanced Membrane Conductivity Technology for TOC Analysis” をセントラル科学株式会社が翻訳 2000年10月2日 文責 / 松永広助)
本文は社内用に翻訳したものであり、他への流用における責任は負いかねます。